

Mikrohullámú-alkalikus iszap előkezelés hatása a biológiai lebonthatóságra

Effect of microwave-alkali pre-treatment on the biodegradability of sludge

beszedes@mk.u-szeged.hu

¹SZTE Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézet, f. docens

²SZTE Mérnöki Kar Műszaki Intézet, tud. munkatárs

³SZTE Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézet, egyetemi tanár

⁴SZTE Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézet, egyetemi tanár

Bevezetés

A szennyvíziszap mennyiségének folyamatos növekedése az eddigi klasszikus kezelési és ártalmatlanítási eljárások mellett egyre inkább szükségessé teszi a hasznosítási eljárások mind szélesebbkörű alkalmazását. A környezetkímélő hasznosítási eljárások jelentős része biológiai alapú, vagyis az iszapban lévő szerves és szervesetlen komponensek szubsztrátként hasznosulnak mikrobiális és enzimes folyamatokban. Ezen eljárásokban az iszap, mint nyersanyag fontos „minőségi paramétere” nemcsak önmagában a szervesanyag tartalom, hanem annak a valóban szubsztrátként hasznosítható része. Ezen okokból az iszapkezelések, valamint az iszap előkezelések manapság már nemcsak a vízteleníthetőség javítását és az egyes toxikus komponensek környezeti elemekbe való kijutásának megakadályozását célozzák, hanem a biológiai folyamatokban (pl. anaerob fermentáció, komposztálás) való alkalmazhatóság elérését, illetve ezen eljárások hatékonyságát növelését is.

A kémiai módszerek közül az alkalikus előkezeléseket a könnyű kivitelezhetőségük és jó hatásfokuk miatt sok iszaptípus esetében alkalmazzák. A lúgos kémhatású közegben végzett termikus iszapkezelési eljárások előnyös hatásait az iszapsűrítési és vízteleníthetőségi vizsgálatokkal már igazolták. Több kutatás megállapította, hogy ezen előkezelések továbbá az iszapok rothaszthatóságát, és ezáltal a biogáztermelési mutatókat is javítják (Jang et al., 2013).

A termikus módszerek közül az utóbbi években egyre több kutatás foglalkozik a mikrohullámú energiaközlés, mint iszapkezelési módszer alkalmazhatóságával. A mikrohullámú energiaközlés a nagy nedvességtartalmú anyagok esetében a hagyományos termikus eljárások alternatívája lehet, elsősorban a gyors felmelegítő és roncsoló hatása, illetve a jók kontrollálhatósága és az elektromágneses tér egyes specifikus hatásai miatt (Leonelli and Mason, 2010). A mikrohullámú energiaközlést használó iszap előkezelések esetében elsősorban kommunális eredetű, másodlagos iszapok esetében igazolt, hogy ezek önmagukban, vagy kémiai módszerekkel együtt alkalmazva a vízteleníthetőséget javítják és az anaerob fermentáció hatékonyságát – a biogázproduktum növelése, és a lebontás hidrolízis szakaszának felgyorsítása által – fokozzák (Ahn et al., 2009; Dogan and Sanin, 2009).

Ezen előzetes eredmények, illetve eddigi saját kutatási eredményeink alapján a lúg adagolással kombinált mikrohullámú energiaközlés, mint előkezelési eljárás, alkalmazhatóságát és hatékonyságát kívántuk elemezni egy eddig kevésbé vizsgált iszaptípus, a húsipari eredetű szennyvíziszap esetében. A kutatás célja volt továbbá, hogy a leggyakrabban alkalmazott batch előkezelések helyett folytonos anyagáramú mikrohullámú előkezelési eljárás alkalmazhatóságát is vizsgáljuk.

Anyag és módszerek

A kísérleteinkhez húsipari eredetű szennyvíz fázisszeparálása (ülepítés, sűrítés) után nyert iszapot használtunk fel. Az iszap szárazanyagtartalma (TS) $53 \pm 3.5 \text{ gL}^{-1}$ volt. A kémiai oxigénigény a teljes iszapmátrixból hígítást követően meghatározva (TCOD) $28300 \pm 690 \text{ mgL}^{-1}$, a vízzoldható szervesanyag tartalom (SCOD) centrifugálás, majd a felülúszó mikroszűrését követően a szűrletből meghatározva $3250 \pm 212 \text{ mgL}^{-1}$ volt. A biokémiai oxigénigényt (BOD) 5 napos időtartamra $724 \pm 51 \text{ mgL}^{-1}$ értéknek mértük.

A kémiai oxigénigény méréshez spektrofotometriás módszert használtunk 2 órás 180°C -os kálium-bikromátos roncsolást követően. A biokémiai oxigénigényt standardizált mikróbakészítménnyel (BOD Seed, Cole-Palmer) termosztált körülmények között, 20°C -on mértük egy folyamatosan kevertetett respirometriás mérőrendszerben (BOD Oxidirect, Lovibond).

A mikrohullámú előkezeléseket egy saját fejlesztésű, laboratóriumi méretű, folytonos anyagáramú kezelőrendszerben végeztük. A 2450 MHz frekvencián működő magnetron teljesítménye (P_m) $100\text{--}850 \text{ W}$ tartományon belül, a nagyfeszültségű tápegység tápforrásának változtatásával fokozatmentesen szabályozható. A mikrohullámú tápvonalban elhelyezkedő mozgatható hangolórudakkal az iszap dielektromos jellemzői által meghatározott minimális reflexióra hangoltuk a rendszert. Az üregrezonátorban az anyag áthaladása egy PTFE spirálban történik. A kezelések alatt az iszapot zárt rendszerben áramoltattuk.

Az anyag áramoltatását perisztaltikus szivattyú segítségével biztosítottuk, amelynek térfogatárama (Q_v) $6\text{--}35 \text{ Lh}^{-1}$ tartományban változott. Ezen üzemeltetési paraméterek, valamint a mikrohullámú térben egyidőben tartózkodó anyag tömege (m_{TS}) és a toroid üregrezonátor hasznos térfogata (V) alapján az (1) összefüggéssel határoztuk meg a kezelések fajlagos energiaintenzitását (E_s).

$$E_s = \frac{P_m}{m_{TS} Q_v} V \quad [\text{Jg}^{-1}] \quad (1)$$

A mikrohullámú-alkalikus kezelések esetében NaOH adagolását végeztük a mikrohullámú energiaközlést megelőzően. A NaOH adagolást $\text{g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{TS}}$ egységben adtuk meg.

A mikrohullámú-alkalikus előkezelések hatékonyságának ellenőrzése és számszerűsítése céljából a teljes (TCOD) és vízzoldható kémiai oxigénigény (SCOD) mérések alapján számított dezintegrációs fok (disintegration degree, DD) kontrollparamétert számítottuk a (2) összefüggéssel. Az összefüggésekben a '0' index jelöli a kezeletlen iszap paramétereit, 't' az előkezelt iszap paramétereit.

$$DD = \frac{SCOD_t - SCOD_0}{TCOD - SCOD_0} 100 \quad [\%] \quad (2)$$

Az aerob körülmények közötti rövid idejű (5 napos) biológiai lebonthatóság mértékét a biokémiai oxigénigény és kémiai oxigénigény mérésre visszavezetett biodegradációs indexszel (BDI) jellemeztük (3).

$$BDI = \frac{(BOD_5 / SCOD)_t - (BOD_5 / SCOD)_i}{BOD_{5\max} / SCOD_{\max}} 100 \quad [\%] \quad (3)$$

A maximális vízzoldható szervesanyag tartalom ($SCOD_{\max}$) és maximális biokémiai oxigénigény ($BOD_{5\max}$) értékét egy 24 órás 60°C -on 2 molL^{-1} NaOH adagolással előkezelt mintán határoztuk meg.

Eredmények és értékelésük

A kutatás során első feladatként az mikrohullámú-alkalikus előkezelésnek a szervesanyagok vízdíszíthetőségére vonatkozó hatékonyságát vizsgáltuk a NaOH adagolás (x_1) és a közölt fajlagos mikrohullámú energiaintenzitás (x_2) függvényében. A hatások erősségének és szignifikanciájának vizsgálata céljából centrál kompozit kísérlettervezést és válaszfelület elemzést alkalmaztunk. Az eredményeink alapján megállapítható, hogy mind a NaOH adagolás, mind a fajlagos mikrohullámú energiaintenzitás szignifikáns hatást gyakorolt az iszaprézecskek szétesésére és ezáltal a szerves anyagok vízdíszíthetőségének növekedésére. A két műveleti paraméter közül a mikrohullámú teljesítményintenzitás (E_s) hatása erősebb volt. 95%-os konfidenciintervallumon belül a két lineáris főhatás mellett a lúgadagolás négyzetes tagja is szignifikánsnak tekinthető (1. táblázat).

1. táblázat. Varianciaanalízis eredményei (DD)

Változó	SS	DF	MS	F	p
x_1	270.68	1	270.68	22.50	0.0032
x_1^2	87.02	1	87.02	7.24	0.0361
x_2	444.93	1	444.93	36.99	0.0009
x_2^2	50.75	1	50.75	4.22	0.0858
$x_1 x_2$	1.78	1	1.78	0.15	0.7138
Error	52.17	6	12.03		
R^2	0.9279				

SS: sum of square; Df. Degree of freedom; MS: mean square

A szignifikáns hatású tagok meghagyásával kapott regressziós model egyenletét a (4) összefüggés, a dezintegrációs foknak a fajlagos mikrohullámú teljesítményintenzitás és a lúgadagolás függvényében való változását az 1. ábra mutatja be.

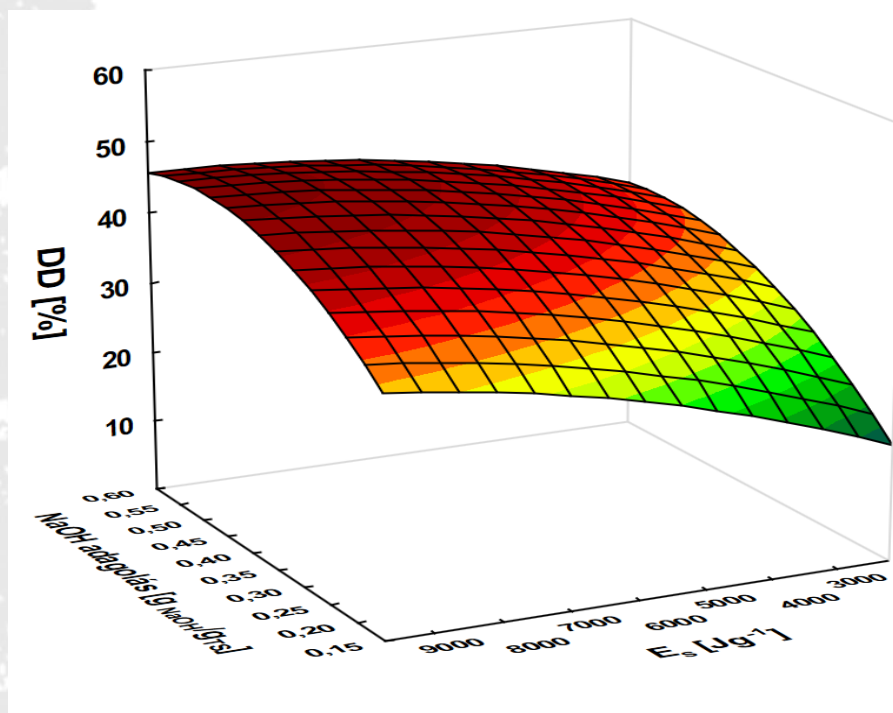
$$DD = -10.2 + 135.8x_1 - 15.77x_1^2 + 0.05x_2 \quad (4)$$

A szakirodalomban a húsiipari eredetű szennyvíziszap lúgadagolással kombinált folytonos anyagáramú mikrohullámú kezelését még nem vizsgáltak. Kommunális eredetű fölösiszapok esetében azonban a mikrohullámú-alkalikus előkezeléseknek a szervesanyagok vízdíszíthetőségára, az iszaptelek dezintegrálódására gyakorolt előnyös hatásai igazoltak. Az alacsonyabb szervesanyag tartalmú, de komplexebb pehelyszerkezettel rendelkező iszapok esetében a pH novelésének hatása erősebb, mint a közölt mikrohullámú energiáé (Yang et al., 2013). Az iszapok esetében a lehetséges lúgos hatású vegyületek közül a NaOH adagolása azért előnyösebb, mert a Na^+ ionok az iszaptelek szerkezetét stabilizáló kettő-, vagy többértékű ionokat (Ca^{2+} , Fe^{3+}) helyettesíteni képesek, vagyis a dezintegrációs célú, szerves szubsztátok további biológiai hasznosítását célzó további iszaphasznosítási eljárások szempontjából a termikus módszerek hatását erősíti (Ebenezer et al., 2015).

A húsiipari iszap kezelése során a kezeletlen (nyers) iszap szerves anyagainak kezdeti kb. 12%-os oldhatósága a mikrohullámú-alkalikus előkezeléssel akár 45% fölé volt növelhető. Az ilyen mértékű dezintegrációs fok eléréséhez 8000 Jg^{-1} , vagy ezt meghaladó mikrohullámú energia, illetve $0,45 \text{ g}_{NaOH}/\text{g}_{TS}$, vagy ezt meghaladó NaOH adagolás volt szükséges.

Az általunk vizsgált fajlagos energiköltség tartományban az energiköltség mértékének növelése a szervesanyagok oldhatóságának folyamatos növekedését okozta. A szakirodalomban leírt, az energiköltség egy

bizonyos szintjét meghaladó előkezelések során tapasztalt csökkenő tendencia (Kavitha et al., 2016), az általunk alkalmazott alacsonyabb intenzitású mikrohullámú kezeléseknél nem jelentkezett. A vízdoldhatóság mértékének csökkenése elsősorban a nyitott rendszerű kezelőrendszerek és magas hőmérséklet alkalmazása esetében jelentkezik, ahol a magas hőmérséklet elsősorban a kisebb molekulatömegű, ezáltal jobban oldható szervesanyagok elvesztését (párolgás, forrás) okozza.



1. ábra. DD változása a közölt mikrohullámú energia és lúgadagolás függvényében

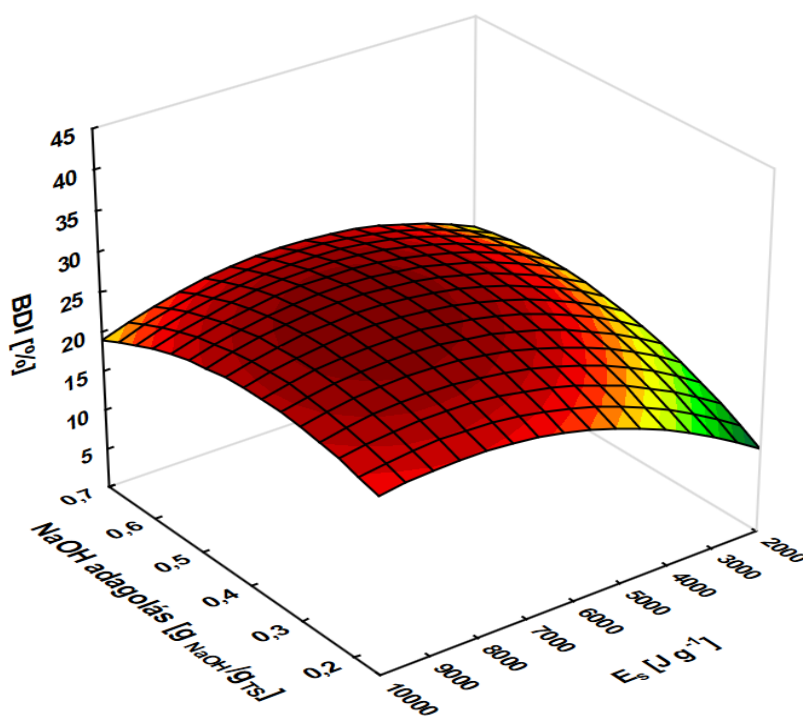
A kísérletsorozat másik célja annak felderítése, hogy az előkezelés hatására végbemenő szerkezeti változások a lebontó lebontást végző mikroorganizmusok szempontjából előnyösek-e. Az aerob biológiai lebonthatóság változásának vizsgálata során a vízdoldhatóság változására vonatkozó kísérleteknél leírt módon és műveleti paraméter-tartományban végeztünk vizsgálatokat. A varianciaanalízis eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat. Varianciaanalízis eredményei (BDI)

Változó	SS	DF	MS	F	p
x_1	24.81	1	24.81	6.27	0.0463
x_1^2	14.01	1	14.01	3.54	0.1089
x_2	75.47	1	75.47	19.07	0.0047
x_2^2	54.90	1	54.90	13.87	0.0098
$x_1 x_2$	13.24	1	13.24	3.34	0.1172
Error	16.75	6	3.96		
R^2	0.8994				

Az eredményeink alapján megállapítható volt, hogy a szervesanyag oldhatóságához hasonlóan az aerob biológiai lebonthatóság mértékét is szignifikánsan befolyásolta mind a fajlagos mikrohullámú energiaközlés mértéke, mind a lúgadagolás koncentrációja. A vizsgált változók lineáris hatásai, valamint a négyzetes tagok közül az energiaintenzitás hatása volt szignifikáns 95%-os szinten, azonban a két változó interakciója nem tekinthető szignifikáns hatásúnak. A nem szignifikáns hatású tagok kizárását követően kapott regressziós egyenletet az (5) összefüggés, a két műveleti paraméternek az aerob biológiai lebonthatósági indexer gyakorolt hatását a 2. ábra mutatja be.

$$BDI = -5.6 + 55.9x_1 + 0.005x_2 - 0.00011x_2^2 \quad (5)$$



2. ábra. BDI változása a közölt mikrohullámú energia és lúgadagolás függvényében

A biológiai lebonthatóság mértékét jellemző BDI változását figyelembe véve a DD változásához képest eltérő tendenciát tapasztaltunk. Mind a NaOH adagolás, mind a mikrohullámú energiaközlés alkalmazása fokozza az aerob biológiai lebonthatóság mértékét, azonban a fajlagos kezelési energiaintenzitásnak, valamint a lúg adagolási koncentrációjának egy határon túli növelése a lebonthatóság mértékének csökkenését okozta. Az iszap kezdeti kb. 11%-os BDI értéke az előkezelésekkel 25%-ra volt növelhető, ha a mikrohullámú energiaintenzitás 6500-8000 J g⁻¹, illetve ettől függően a NaOH adagolás 0,3-0,5 g_{NaOH}/grs tartományon belül volt megválasztva.

A mikrohullámú előkezeléskor közölt energia egy határon túli növelése a magas hőmérséklet következtében lejátszódó fehérje denaturációra, illetve a termikus hatásra a fehérjékből létrejövő aminosavak, valamint a szénhidrátok hidrolízistermékeként létrejövő redukáló hatású monoszacharidok reakciójaként lejátszódó Maillard reakcióra vezethető vissza (Dwyer et al., 2008). Emellett az előkezelés során végzett lúgadagolás, majd az aerob mikroorganizmusok számára optimális pH beállítás esetében is az iszaprendszer ionerőssége is fokozódik, amely a mikrobák toleranciatarományát meghaladva a mikrobiális és enzimes lebontási folyamatok sebességét és mértékét csökkenti, illetve szélsőséges esetben azokat gátolja.

Összefoglalás

A kutatásunk fő célkitűzése a mikrohullámú energiaközléssel kombinált alkalikus iszap előkezelés hatékonyság vizsgálata volt. A mikrohullámú előkezeléseket egy folytonos anyagáramú, fokozatmentesen változtatható kísérleti mikrohullámú kezelőegységben végeztük. A kísérleti eredményeink igazolták, hogy a mikrohullámú-alkalikus előkezelés a húsipari eredetű szennyvíziszap esetében is alkalmas a szerves komponensek oldhatóságának javítására, a szubsztrát hasznosíthatóság mértékének növekedésével a biológiai lebonthatóság is fokozódik. A kísérletek és variancianalízis eredményei alapján megállapítható, hogy mind a szervesanyagok vízdoldhatóságát jelző dezintegrációs fok (DD), mind az aerob biológiai lebonthatósággal arányos biodegradálhatósági index (BDI) szempontjából a lúgadagolás és a fajlagos mikrohullámú energiaintenzitás (Es), mint műveleti paraméterek szignifikáns hatásúnak tekinthetők. A vizsgált műveleti paramétertartományon belül a vízdoldhatóság mértéke a lúgadagolási koncentráció és az energiaintenzitás növelésével folyamatosan javul. Ettől eltérően a BDI az optimálisnak tekinthető 0,3-0,5 g_{NaOH}/g_{TS} lúgadagolási koncentrációtartomány és 6500-8000 Jg⁻¹ fajlagos energiaközlés tartományt meghaladóan már csökkenő tendenciát mutatott.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj és az Emberi Erőforrások Minisztériuma támogatásával, az Új Nemzeti Kiválóság Program (UNKP-17-4-I-SZTE-5) keretében valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1.] J.H. Ahn, S.G. Shin, S. Hwang, Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge, Chem. Eng. J. 153 (2009) 145–150.
- [2.] F.D. Dogan, F.D. Sanin, Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method, Water Res. 43 (8) (2009) 2139–2148.
- [3.] J. Dwyer, D. Starrenburg, S. Tait, K. Barr, D.J. Batstone, P. Lant, Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability, Wat. Res.. 42 (2008) 4699–709.
- [4.] A.V. Ebenezer, P. Arulazhagan, S.A. Kumar, I-T Yeom, J.R. Banu, Effect of deflocculation on the efficiency of low-energy microwave pretreatment and anaerobic biodegradation of waste activated sludge. Appl. Energy 145 (2015) 104-110.
- [5.] J-H. Jang, J-H. Ahn, Effect of microwave pretreatment in presence of NaOH on mesophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge. Biores. Technol. 131 (2013) 437-442.
- [6.] S, Kavitha, J.R. Banu, J.V Kumar, M. Rajkumar, Improving the biogas production performance of municipal waste activated sludge via dispenser induced microwave investigation. Biores. Techn. 217 (2016) 21-27.
- [7.] C. Leonelli, T.J. Mason, Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry. Chem. Eng. Proc. 49 (2010) 885–900.
- [8.] Q. Yang, J. Yi, K. Luo, X. Jing, X. Li, Y. Liu, G. Zeng, Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment. Proc. Safety Environ. Protect. 91 (2013) 521-526.